

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002291

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-044827  
Filing date: 20 February 2004 (20.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月 2 0 日  
Date of Application:

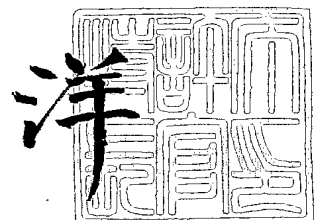
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 4 4 8 2 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 4 - 0 4 4 8 2 7 ]

出      願      人                      住 友 チ タ ニ ウ ム 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P3457AP809  
【提出日】 平成16年 2月20日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿  
【国際特許分類】 C22C 14/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 小笠原 忠司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 山口 誠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 堀 雅彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 上西 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 岳下 勝則  
【特許出願人】  
    【識別番号】 397064944  
    【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100123467  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳館 隆彦  
    【電話番号】 06-6201-3851  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 233527  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0216663

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl<sub>2</sub> を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl<sub>4</sub> を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応容器内又は反応容器外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 2】**

前記反応槽は、槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成した Ca が陽極側へ移動するのを阻止する隔膜を装備する請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 3】**

前記陰極として導電性の多孔質体を使用し、前記反応槽内の熔融塩中に前記陰極を通して TiCl<sub>4</sub> を含む金属塩化物を供給する請求項 1 に記載の Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 4】**

前記電気分解に伴って陽極側に生成する Cl<sub>2</sub> を TiO<sub>2</sub> に反応させて TiCl<sub>4</sub> を生成する塩化工程を含み、該塩化工程で生成された TiCl<sub>4</sub> を前記反応槽内での Ti 又は Ti 合金の生成反応に使用する請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 5】**

前記 Ti 分離工程では、前記反応槽内に生成された Ti 又は Ti 合金を熔融塩と共に前記反応槽の外へ抜き出して、槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 6】**

前記反応槽の外で前記 Ti 又は Ti 合金から分離された熔融塩を前記反応槽へ戻す請求項 5 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 7】**

前記 CaCl<sub>2</sub> を含む熔融塩は、CaCl<sub>2</sub> の他に、NaCl、KCl、LiCl 及び CaF<sub>2</sub> のうちの少なくとも 1 種を含む多元系熔融塩である請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 8】**

前記多元系熔融塩は、融点が 600℃以下となる比率で少なくとも CaCl<sub>2</sub> 及び NaCl を含み、前記還元電解工程では、その混合熔融塩を融点以上 600℃以下に保持する請求項 7 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 9】**

前記反応槽内での Ti の生成又は Ti 合金の生成に使用された熔融塩を一旦槽外へ抜き出し、槽外で 600℃超に加熱して Na を生成させ、生成した Na を分離除去した後に、前記熔融塩を槽内へ戻す Na 分離工程を含む請求項 8 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 10】**

前記 Na 分離工程は、前記 Ti 分離工程を兼ねる請求項 9 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 11】**

前記 Na 分離工程で熔融塩から分離された Na を還元電解工程へ供給する請求項 9 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

**【請求項 12】**

前記 TiCl<sub>4</sub> を含む金属塩化物は、TiCl<sub>4</sub> 及び他の金属塩化物を含む混合ガスである請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 1 3】

生成される T i 又は T i 合金は平均粒径が 0 . 5 ~ 5 0  $\mu$  m の粒体である請求項 1 に記載の C a 還元による T i 又は T i 合金の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

金属Tiの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である $MgCl_2$ が除去される。

## 【0003】

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に熔融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、熔融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、熔融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生するが、熔融 $MgCl_2$ の比重は熔融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した熔融 $MgCl_2$ が下方に沈降し、代わりに熔融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Mgが供給され続け、反応が継続される。

## 【0004】

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが嵩む原因の一つは、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことである。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

## 【0005】

クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち熔融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、前述した比重差置換の速度が間に合わず、液面に $MgCl_2$ が残ってこれに $TiCl_4$ が供給されるようになるため、 $TiCl_4$ の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の $TiCl_4$ ガスや $TiCl_3$ などの未反応生成ガス（これらを未反応ガスという）となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度には限界がある。

## 【0006】

$TiCl_4$ の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて熔融Mgの液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では熔融Mgに漬かり、液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特許文献1により提示されているが、十分ではない。

## 【0007】

【特許文献1】特開平8-295995号公報

## 【0008】

クロール法では又、反応容器内の熔融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速で $TiCl_4$ を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、 $TiCl_4$ の供給速度が制限される大きな理由である。

## 【0009】

$TiCl_4$ の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の

液面近傍でTiが粒子状に生成され、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性(粘着性)のため、生成されたTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度により焼結して粒成長し、微粉として反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、TiCl<sub>4</sub>の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能なが特許文献2に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内にCaCl<sub>2</sub>の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶解させると共に、下方からTiCl<sub>4</sub>ガスを供給して、CaCl<sub>2</sub>の熔融塩中で溶解CaとTiCl<sub>4</sub>を反応させる方法が特許文献3に記載されている。

【0011】

【特許文献2】米国特許第2205854号明細書

【0012】

【特許文献3】米国特許第4820339号明細書

【0013】

Caによる還元では、化学式1の反応により、TiCl<sub>4</sub>から金属Tiが生成され、それと共にCaCl<sub>2</sub>が副生する。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的にはTiCl<sub>4</sub>の還元剤に適している。特に、特許文献3に記載された方法では、Caを熔融CaCl<sub>2</sub>中に溶解させて使用する。熔融CaCl<sub>2</sub>中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面にTiCl<sub>4</sub>を供給する場合と比べて反応場が広がり、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Tiの原料であるTiCl<sub>4</sub>の供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

【0014】

【化1】



【0015】

しかしながら、特許文献3に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。なぜなら、還元剤として金属Caの粉末を使用するからである。即ち、金属Caの粉末は極めて高価であるため、これを購入して使用すると、製造コストは、TiCl<sub>4</sub>の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。

【0016】

更に別のTi製造方法としては、特許文献4に記載されたオルソンの方法がある。これは、TiCl<sub>4</sub>を経由せず、TiO<sub>2</sub>をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一種である。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度のTiを製造するのには適さない。なぜなら、高純度のTiO<sub>2</sub>を使用しなければならないからである。

【0017】

【特許文献4】米国特許第2845386号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記目的を達成するために、本発明者らは、TiCl<sub>4</sub>のCa還元が不可欠であると考

え、特許文献3に記載されたようなCaCl<sub>2</sub>の熔融塩中に溶解するCaの利用を企画した。この場合、還元反応容器内では、前記した化学式1の反応の進行に伴い、熔融塩中のCaが消費され、これを補うために、特許文献3に記載された方法では、金属Caの粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。

#### 【0020】

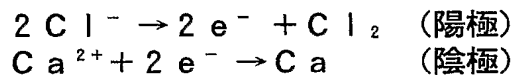
本発明者らは、Ca還元によるTi製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される熔融塩中のCaを経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、熔融塩中の溶解Ca濃度を電気分解により操作する方法を案出した。

#### 【0021】

即ち、反応槽内で熔融CaCl<sub>2</sub>を電気分解すると、化学式2の反応が進行する。この電気分解では、陽極の表面近傍でCl<sub>2</sub>ガスが発生し、陰極の表面近傍でCaが生成される。この電気分解で陰極側に生成されるCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を熔融CaCl<sub>2</sub>中に供給すると、Tiの生成に消費されるCaが随時補充され、外部からの金属Caの補充操作や金属Caの抽出操作が不要になるため、金属Tiの経済的な製造が可能になる。

#### 【0022】

##### 【化2】



#### 【0023】

同様の反応は、還元槽と電解槽の間で熔融CaCl<sub>2</sub>を循環させることによって可能であるが、電気分解で発生するCaに直接反応させるようにTiCl<sub>4</sub>を反応槽内の熔融CaCl<sub>2</sub>に供給する上記方法の場合は、反応槽が還元槽と電解槽を兼ね、両槽を用意する必要がないため、還元槽と電解槽の間で熔融CaCl<sub>2</sub>を循環させる場合と比べて設備コストなどの面でも非常に有利となる。

#### 【0024】

本発明はかかる考察を基礎として開発されたものであり、Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、前記反応容器内又は反応容器外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法を要旨とする。

#### 【0025】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、例えば熔融塩として熔融CaCl<sub>2</sub>が反応槽内に保持される。反応槽内の熔融塩中にTiCl<sub>4</sub>を供給すると、そのTiCl<sub>4</sub>が熔融塩中の溶解Caにより還元されて、粒状及び／又は粉状の金属Ti（以下これをTi粒と総称する）が生成される。Ti粒の生成に伴って熔融塩中の溶解Caは消費されるが、反応槽では還元反応と同時に熔融CaCl<sub>2</sub>の電気分解が進行している。この電気分解により陰極側にCaが生成し、消費された溶解Caが補充される。このため、Ti粒を連続的に製造するにもかかわらず、金属Caの補充操作や金属Caの抽出操作が不要になる。

#### 【0026】

即ち、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されてこなかった理由の一つは、CaとCaCl<sub>2</sub>の分離が困難なことである。詳しく説明すると、MgはMgCl<sub>2</sub>を電解して製造されるが、そのMgはMgCl<sub>2</sub>に殆ど溶解しない。このため、生成されたMgは効率よく回収できる。NaもNaClを電解することにより、Mgと同様に効率よく製造でき



る。一方、CaはCaCl<sub>2</sub>の電解により製造されるが、生成されたCaはCaCl<sub>2</sub>に溶解するため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバックリアクションでCaCl<sub>2</sub>に戻る現象も加わるために、製造効率が悪い。そのため、Caの電解製造では電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高めるなどの技術も用いられるが、それでもCaの製造コストは相当に高い。そのため、Ti製造における還元剤として使用されてこなかったわけである。

#### 【0027】

しかるに、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融CaCl<sub>2</sub>中に溶解したCaを使用し、Caを分離する必要がないため、Caの電解製造コストを低減できる。ちなみに、CaCl<sub>2</sub>は単独では融点が約780℃であり、その熔融塩には約1.5%のCaが溶解可能である。

#### 【0028】

また、熔融CaCl<sub>2</sub>中でのCa還元によるTi粒の生成では、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850℃での蒸気圧はMgが50mmHg（6.7kPa）であるのに対し、Caは2mmHg（0.3kPa）と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面へのTi析出量はMgに比べてCaの方が格段に少ない。従って、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、TiCl<sub>4</sub>供給速度の大幅増大も可能になる。

#### 【0029】

その上、CaはMgより濡れ性（粘着性）が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaがCaCl<sub>2</sub>に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成Tiを粉末状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能になる。

#### 【0030】

熔融CaCl<sub>2</sub>液中へのTiCl<sub>4</sub>の供給形態としては、TiCl<sub>4</sub>を熔融CaCl<sub>2</sub>液中へガス状態で直接供給するのが、熔融CaCl<sub>2</sub>液中のCaに対するTiCl<sub>4</sub>の接触効率が低いことから特に好ましいが、熔融CaCl<sub>2</sub>液の液面にTiCl<sub>4</sub>を供給したり、熔融CaCl<sub>2</sub>液上に保持された熔融Ca液の液面や液中にTiCl<sub>4</sub>の液体やガスを供給することも可能である。熔融CaCl<sub>2</sub>液上に保持された熔融Ca液の液面にTiCl<sub>4</sub>の液体を供給した場合、熔融CaCl<sub>2</sub>液中のCaを利用することにより、熔融Ca層から熔融CaCl<sub>2</sub>層にかけて反応が継続し、TiCl<sub>4</sub>の供給速度増大により比重差置換が間に合わなくってもTi生成を継続でき、未反応ガスの発生も抑制できる。即ち、熔融CaCl<sub>2</sub>液上に熔融Ca液を、熔融CaCl<sub>2</sub>液中のCaを利用できる程度に薄く保持した状態であれば、熔融Ca液の液面のみへのTiCl<sub>4</sub>供給も可能である。

#### 【0031】

そして更に、TiCl<sub>4</sub>の供給に関して、TiCl<sub>4</sub>のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実も判明した。

#### 【0032】

Mg還元を用いるクロール法では、熔融Mg液の液面にTiCl<sub>4</sub>の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいと、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、TiCl<sub>4</sub>と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、熔融MgCl<sub>2</sub>液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、TiCl<sub>4</sub>のバブリングにより溶融物が攪拌され、供給ノズルに熔融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、熔融MgCl<sub>2</sub>液中にTiCl<sub>4</sub>を供給しても、その溶融液中にMgが溶解しないため、Ti析出反応が起こりにくい。

#### 【0033】

これに対し、TiCl<sub>4</sub>のCa還元法では、熔融CaCl<sub>2</sub>液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、熔融CaCl<sub>2</sub>液中へのT

$\text{TiCl}_4$  ガスの供給が可能であり、熔融  $\text{Ca}$  液中への  $\text{TiCl}_4$  ガスの供給も可能である。ノズルが閉塞しにくい理由としては、熔融  $\text{Ca}$  の蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

#### 【0034】

即ち、 $\text{TiCl}_4$  の  $\text{Ca}$  還元法である本発明の  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法においては、 $\text{TiCl}_4$  を熔融  $\text{CaCl}_2$  液中へガス状態で直接供給するのが特に好ましいが、実際の作業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、熔融  $\text{CaCl}_2$  液の液面に  $\text{TiCl}_4$  を供給したり、熔融  $\text{CaCl}_2$  液上に保持された熔融  $\text{Ca}$  液の液面や液中に  $\text{TiCl}_4$  の液体やガスを供給することも妨げないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

#### 【0035】

熔融  $\text{CaCl}_2$  液中に生成した  $\text{Ti}$  粒の取り扱いに関しては、反応容器内で熔融  $\text{CaCl}_2$  液から分離することも可能であるが、その場合はバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成  $\text{Ti}$  が粒子状で得られることを利用して、熔融  $\text{CaCl}_2$  液と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で熔融  $\text{CaCl}_2$  液からの  $\text{Ti}$  粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、 $\text{Ti}$  粒を熔融  $\text{CaCl}_2$  液から簡単に分離することができる。

#### 【0036】

電気分解で生成された  $\text{Cl}_2$  の取り扱いについては、これを  $\text{TiO}_2$  に反応させて  $\text{TiCl}_4$  を生成し、これを反応容器内での  $\text{Ti}$  の生成反応に使用するのが好ましい。

#### 【0037】

$\text{Ti}$  の原料に関しては、基本的に  $\text{TiCl}_4$  を使用するが、 $\text{TiCl}_4$  と他の金属塩化物とを混合して使用することで、 $\text{Ti}$  合金を製造することも可能である。 $\text{TiCl}_4$  も他の金属塩化物も同時に  $\text{Ca}$  により還元されるため、この方法によって  $\text{Ti}$  合金を製造することができるのである。なお、ここにおける金属塩化物はガス状、液状のいずれの状態でも使用してもよい。

#### 【0038】

本発明のような  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法では、熔融  $\text{CaCl}_2$  中の  $\text{Ca}$  によるバックリアクション（陰極側に生成した  $\text{Ca}$  や未反応の  $\text{Ca}$  が陽極側に生成した  $\text{Cl}_2$  と結合して  $\text{CaCl}_2$  に戻る現象）や、 $\text{Ca}$  の反応性が高いことによる炉材の損耗が問題になる。バックリアクションが生じると、それに電解電流が消費されるため、電流効率が低下する。

#### 【0039】

前者の問題、特に陰極側に生成した  $\text{Ca}$  が、陽極側に生成した  $\text{Cl}_2$  と結合して  $\text{CaCl}_2$  に戻るバックリアクションに対しては、反応槽に、槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成した  $\text{Ca}$  の陽極側への移動を阻止する隔膜を設けるのが有効である。この隔膜は、反応槽内を陽極側から陰極側へ向かう熔融塩の一方向流を形成する操作と組み合わせるのが有効である。

#### 【0040】

また、後者の問題に対しては、熔融塩用の塩を混合塩としてその融点を下げ、熔融塩の温度を下げるのが有効である。

#### 【0041】

即ち、本発明の  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  又は  $\text{Ti}$  合金の製造方法においては、熔融塩として基本的に融点が  $780^\circ\text{C}$  の  $\text{CaCl}_2$  を用いるが、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$  といった2元系の熔融塩や、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  といった3元系の熔融塩のように、 $\text{CaCl}_2$  に対して他の塩、例えば  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}$  及び  $\text{CaF}_2$  のうちの少なくとも1種を混合し、多元系熔融塩とすることが可能である。これにより、塩の融点が下がり、熔融塩の温度低下が可能になる。その結果、炉材の耐久性が増すと共に、炉材コストの低減が可能になり、更には液面からの  $\text{Ca}$  や塩の蒸発の抑制も可能になる。

## 【0042】

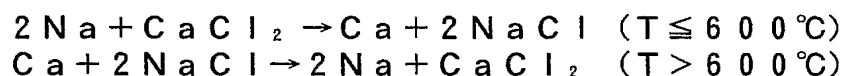
多元系の熔融塩で注意しなければならないのは、 $\text{CaCl}_2$  に  $\text{NaCl}$  を加えた混合熔融塩である。図4は $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の2元系混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示している。 $\text{CaCl}_2$  の融点は単独では約780℃である。一方、 $\text{NaCl}$  の融点は単独では約800℃である。しかし、これらを混合すると、融点が下がり、最低で約500℃まで下がる。そして、 $\text{NaCl}$  の混合比率が約20～45%の範囲で、混合塩の融点は600℃以下となる。

## 【0043】

$\text{CaCl}_2$  -  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{KCl}$  のような  $\text{CaCl}_2$  及び  $\text{NaCl}$  を含む多元系熔融塩では、化学式3に示すように、熔融塩の温度が600℃以下では  $\text{Ca}$  が生成するが、600℃超では  $\text{Na}$  が生成するという特有の現象がある。つまり、 $\text{CaCl}_2$  に  $\text{NaCl}$  を混合して熔融塩の温度を下げて、600℃を超える場合は熔融塩中に  $\text{Na}$  が生成し、 $\text{Ca}$  は生成しない。このため、 $\text{CaCl}_2$  に  $\text{NaCl}$  を混合して熔融塩の温度を下げる場合は、融点が600℃以下になるように  $\text{NaCl}$  を混合し、且つその混合熔融塩の温度を600℃以下に管理することが重要となる。さもないと、熔融塩中に溶解  $\text{Ca}$  が存在しなくなり、 $\text{Ca}$  による還元反応が進行しない。

## 【0044】

## 【化3】



## 【0045】

$\text{CaCl}_2$  及び  $\text{NaCl}$  を含む多元系熔融塩では、前述のような使用上の制約があることに注意する必要があるが、この制約は一方で熔融塩の大幅な温度低下が可能なので、炉材の面からはむしろ望ましい現象と言える。加えて、この現象は、バックリアクション、特に未反応の  $\text{Ca}$  が陽極側に生成した  $\text{Cl}_2$  と結合して  $\text{CaCl}_2$  に戻るバックリアクションの抑制に有効である。

## 【0046】

具体的に説明すると、反応槽内の陰極側に生成した  $\text{Ti}$  粒を熔融塩から分離する場合、前述したように、 $\text{Ti}$  粒を使用済みの熔融塩と共に槽外へ抜き出し、槽外で  $\text{Ti}$  粒を熔融塩から分離する操作を行なうのが作業上は合理的である。その場合、 $\text{Ti}$  粒から分離された熔融塩は通常、反応槽内の陽極側へ戻すことになるが、その熔融塩は使用済みとは言え未反応の  $\text{Ca}$  を含んでおり、これがバックリアクションの原因となる。

## 【0047】

しかしながら、反応槽内の陰極側から抜き出した600℃以下の熔融塩を、反応槽内の陽極側へ戻す前に、反応槽の外で一旦600℃超に昇温するのである。そうすると、熔融塩中の未反応  $\text{Ca}$  が  $\text{Na}$  に変化し、しかも、その  $\text{Na}$  は  $\text{Ca}$  と異なり熔融塩に溶解しないため、熔融塩から分離した状態になる。このため、 $\text{Na}$  を熔融塩から分離除去することが可能となり、その  $\text{Na}$  を分離してから熔融塩を反応槽内の陰極側へ戻すならば、熔融塩から未反応還元剤が  $\text{Na}$  の形で除去され、反応槽内の陽極側で熔融塩を再度600℃以下に降温しても、 $\text{Ca}$  の再生成は阻止される。

## 【0048】

つまり、 $\text{CaCl}_2$  及び  $\text{NaCl}$  を含む多元系熔融塩では、 $\text{Ca}$  は熔融塩に溶解するが、 $\text{Na}$  は熔融塩に溶解しない。また、熔融塩の温度が600℃を超えると、 $\text{Ca}$  に代わって  $\text{Na}$  が生成する。この二つの現象を組合せるならば、熔融塩に残る未反応の  $\text{Ca}$  を低減することが可能になり、これによるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下を効果的に抑制できるのである。

## 【0049】

生成されるTi粒又はTi合金粒のサイズについては、平均で $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。なぜなら、これらの粒が熔融塩中で生成した後、その粒を熔融塩から取り出すことになるが、熔融塩と一緒に流動するような小さいサイズでなければ、その取り出しが難しくなる。従って、適正なサイズとしては $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、適正最小径を $0.5 \mu\text{m}$ とするのは、これより小さなものでも取り出しは可能であるが、熔融塩との分離が難しくなるからである。

#### 【発明の効果】

##### 【0050】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、 $\text{TiCl}_4$ を還元する方法があるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、 $\text{CaCl}_2$ を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、その熔融塩中のCaに $\text{TiCl}_4$ を含む金属塩化物を反応させて熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、Tiの原料である $\text{TiCl}_4$ の供給速度を増大できる。更にTi粒又はTi合金粒を生成することにより、連続的な製法を可能にする。そして何よりも、反応槽内で還元反応と電解反応を同時進行させ、還元反応で消費されるCaを電解反応で同時進行的に補うことにより、Caを単独で取り扱う操作を不要にする。つまり、Caを還元剤として使用するものの、そのCaを常時、熔融塩に溶解した状態で使い、単独で取り扱うことを強制しないのである。これらにより、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0051】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

##### 【0052】

第1実施形態では、還元反応及び電解反応を同時進行的に行う反応槽1が使用される。反応槽1は、熔融塩としてCaが比較的多量に溶解したCaリッチの熔融 $\text{CaCl}_2$ を保持する。 $\text{CaCl}_2$ は融点が約 $780^\circ\text{C}$ であり、その熔融塩はその融点以上に加熱されている。

##### 【0053】

反応槽1では、熔融塩である熔融 $\text{CaCl}_2$ が陽極2と陰極3の間で電気分解され、陽極2の側で $\text{Cl}_2$ ガスが発生し、陰極3の側でCaが生成される。反応槽1の内部は、隔膜4により陽極側と陰極側に分離されている。隔膜4は、多孔質のセラミックス薄板であり、熔融塩の移動を許容しつつ、陰極3の側で生成したCaが陽極2の側に移動するのを阻止する。

##### 【0054】

そして反応槽1内では、熔融塩の電気分解と並行して、槽内の陰極側の熔融塩中にガス状の $\text{TiCl}_4$ が分散して注入される。これにより、注入された $\text{TiCl}_4$ が熔融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により逐次、反応槽1内の陰極側の底に溜まる。

##### 【0055】

反応槽1内の陰極側の底に溜まるTi粒は、その底に存在する熔融塩と共に、反応槽1から抜き出され、Ti分離工程に送られる。Ti分離工程では、反応槽1から熔融塩と共に抜き出されたTi粒が熔融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して熔融塩を絞り取る。Ti分離工程で得られたTi粒は熔融されTiインゴットとされる。

##### 【0056】

一方、Ti分離工程でTi粒から分離された熔融塩は使用済みの熔融塩であり、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この熔融塩は、反応槽1から別途抜き出された使用済みの熔融塩と共に、反応槽1内の陽極側へ導入される。

##### 【0057】

反応槽1内の陰極側では、還元反応によるTi粒の生成に伴って熔融塩中のCaが消費

される。しかし、槽内で同時進行する電気分解により、槽内の陰極 3 の表面近傍で  $\text{Ca}$  が生成し、これにより  $\text{Ca}$  の消費分が補充される。つまり、陰極 3 の表面近傍で生成する  $\text{Ca}$  により、熔融塩中に供給される  $\text{TiCl}_4$  が逐次直接的に還元される。

【0058】

一方、反応槽 1 内の陽極側では、 $\text{Ti}$  分離工程から使用済みの熔融塩が逐次導入される。これにより、反応槽 1 内には、陽極側から陰極側へ向かう熔融塩の一方向流が形成される。隔膜 4 の設置とこの一方向流の形成とにより、陰極側で生成する  $\text{Ca}$  が陽極側へ流入する現象が回避される。 $\text{Ti}$  分離工程から反応槽 1 内の陽極側に導入された熔融塩は、隔膜 4 を通って陰極側へ移動することにより、 $\text{Ca}$  を補充され、 $\text{Ca}$  リッチとなって還元反応に再利用される。

【0059】

他方、反応槽 1 内の陽極側で発生した  $\text{Cl}_2$  ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、 $\text{TiO}_2$  が塩化处理されることにより、 $\text{Ti}$  の原料である  $\text{TiCl}_4$  が生成される。生成された  $\text{TiCl}_4$  は反応容器 1 に導入され、 $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  粒の生成に循環使用される。

【0060】

このように、第 1 実施形態では、反応槽 1 内で  $\text{Ca}$  還元による  $\text{Ti}$  粒の生成、即ち  $\text{Ca}$  の消費と、電気分解による  $\text{Ca}$  の補充とが同時進行的に行なわれる。このため、固体  $\text{Ca}$  の補充も取り出しも行うことなく、 $\text{Ca}$  還元による高品質な  $\text{Ti}$  粒が、連続的かつ経済的に製造される。しかも、反応槽 1 は還元槽及び電解槽を兼ねており、設備面での経済的メリットも大きい。更に、反応槽 1 内では、陰極側で生成する  $\text{Ca}$  が陽極側へ流入する事態が回避されるので、その  $\text{Ca}$  が陽極側で発生する  $\text{Cl}_2$  ガスと反応することによるバックリアクションも防止される。

【0061】

なお、熔融塩の温度は、いずれの工程でも  $\text{CaCl}_2$  の融点（約  $780^\circ\text{C}$ ）より高い温度に管理されている。

【0062】

図 2 は本発明の第 2 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

【0063】

第 2 実施形態は、第 1 実施形態と比べて次の点が相違する。熔融塩として  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合物を使用する。 $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  は、融点が  $600^\circ\text{C}$  以下になる比率で混合し、その融点以下、即ち  $600^\circ\text{C}$  以下の熔融塩とする。より具体的には、反応槽 1 では、その混合熔融塩を  $600^\circ\text{C}$  以下に保持し、 $\text{Ti}$  分離工程を実施する分離槽 5 では、その混合熔融塩を  $600^\circ\text{C}$  超に保持する。

【0064】

還元及び電解を行なう反応槽 1 で熔融塩の温度を  $600^\circ\text{C}$  以下に保持する、即ち反応槽 1 で低温還元及び低温電解を行うことにより、炉材の寿命が延び、炉材コストの低減も可能となる。また、熔融塩が  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合塩であるにもかかわらず、還元剤金属として  $\text{Ca}$  が発現する（化学式 3 参照）。このため、 $\text{Ca}$  による還元反応と電気分解による  $\text{Ca}$  の生成補充が同時進行する。

【0065】

$\text{Ca}$  は  $\text{Mg}$  と比べて反応性が高く、量産では  $\text{Ca}$  に長期間耐える炉材の開発が重要な技術課題であるが、低温還元及び低温電解により熔融塩の操業温度が下がることにより、炉材に対する負荷が軽減され、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できる。

【0066】

一方、 $\text{Ti}$  分離工程では、反応槽 1 から熔融塩が  $\text{Ti}$  粒と共に、また独立に分離槽 5 内へ抜き出される。反応槽 1 から抜き出される熔融塩は、使用済みであり、 $\text{Ca}$  を消費されてはいるものの、若干量の未反応  $\text{Ca}$  を含んでいる。これが反応槽 1 内の陽極側へ戻されると、陽極側で発生する  $\text{Cl}_2$  ガスと反応してバックリアクションが起きる。

【0067】

しかるに、本実施形態では、分離槽 5 内の熔融塩の温度が、反応槽 1 と異なり、600℃超に管理される。これにより、熔融塩中の還元剤金属が溶解 Ca から Na に代わる（化学式 3 参照）。Na は Ca と異なり熔融塩に溶解せず、熔融塩上に浮上し、熔融塩から分離する。こうして還元剤金属が除去された熔融塩は反応槽 1 内の陽極側へ送られ、ここで 600℃以下に温度管理されるが、還元剤金属が Na の形で除去されていることにより、Ca は再生成しない。よって、未反応 Ca の混入によるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が防止される。

#### 【0068】

つまり、ここにおける Ti 分離工程は Na 分離工程（還元剤分離工程）を兼ねており、反応槽 1 へ戻す熔融塩中の未反応 Ca を事前に Na に変えて除去することにより、合理的、経済的な操業を可能にする。分離槽 5 で熔融塩から分離された Na は、反応槽 1 内の陰極側へ返送され、ここで 600℃以下に温度管理されることにより Ca に戻り、還元反応に再使用される。

#### 【0069】

なお、分離槽 5 内の熔融塩の温度を、反応槽 1 と同じ 600℃以下にすることも当然可能であり、その場合は、未反応 Ca の除去ができない反面、炉材の耐久性の面では有利となる。

#### 【0070】

図 3 は本発明の第 3 実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

#### 【0071】

第 3 実施形態は、第 1 実施形態と比べて陰極 3 の構造が相違する。即ち、第 1 実施形態では、陰極 3 は例えば Fe, Ti などの固体金属であるが、本実施形態では、陰極 3 は多孔質の導電性材料であり、具体的には Ti のポーラス焼結体、Fe のポーラス焼結体などである。そして本実施形態では、Ti の原料である  $TiCl_4$  のガスが、この多孔質の陰極 3 の内部を通して反応槽 1 内の陰極側の熔融塩中に供給される。

#### 【0072】

反応槽 1 内の陰極側の熔融塩中に Ti の原料である  $TiCl_4$  を供給する場合、出来るだけ陰極 3 の表面に近い部分に供給を行なうのがよい。なぜなら、電気分解による Ca の生成は陰極 3 の表面近傍で行なわれるため、陰極 3 の表面に近い部分に  $TiCl_4$  を供給する方が、両者の反応効率が上がるからである。この操作により、Ti 粒の生産性が更に向上する。

#### 【0073】

本実施形態でも第 2 実施形態と同様に  $CaCl_2$  と  $NaCl$  の混合熔融塩の使用、及びこれによる低温還元・低温電解・高温還元剤分離が可能である。ちなみに、いずれの実施形態でも陽極 2 はカーボン又はグラファイトを使用し、 $Cl_2$  を発生させる。

#### 【0074】

また、いずれの実施例でも、反応槽 1 内の陰極側からの熔融塩の抜き出し、陽極側への熔融塩の戻しを行い、陽極側から陰極側への熔融塩の強い一方向流を槽内に形成するならば、槽内の隔膜 4 を省略することも可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0075】

【図 1】 本発明の第 1 実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

【図 2】 本発明の第 2 実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

【図 3】 本発明の第 3 実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。


【図 4】  $CaCl_2$  と  $NaCl$  の混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

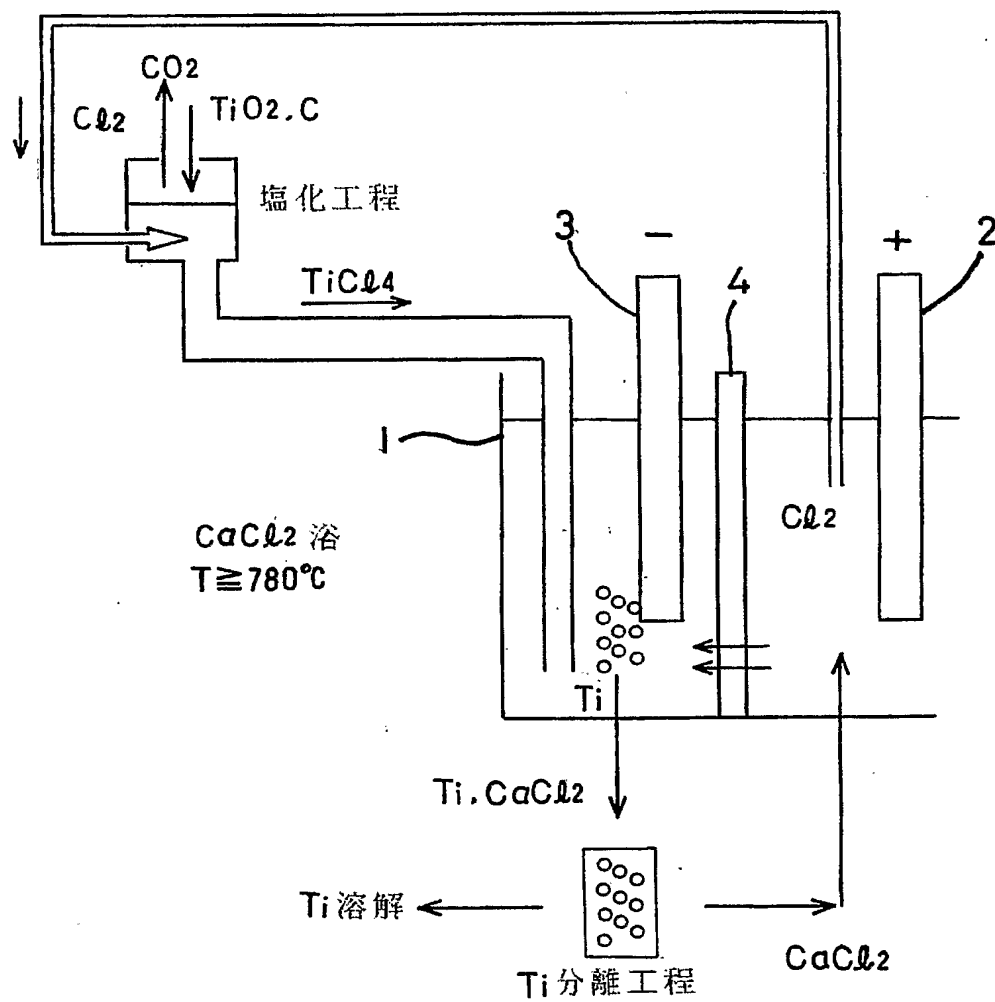
#### 【0076】

1 反応槽

2 陽極

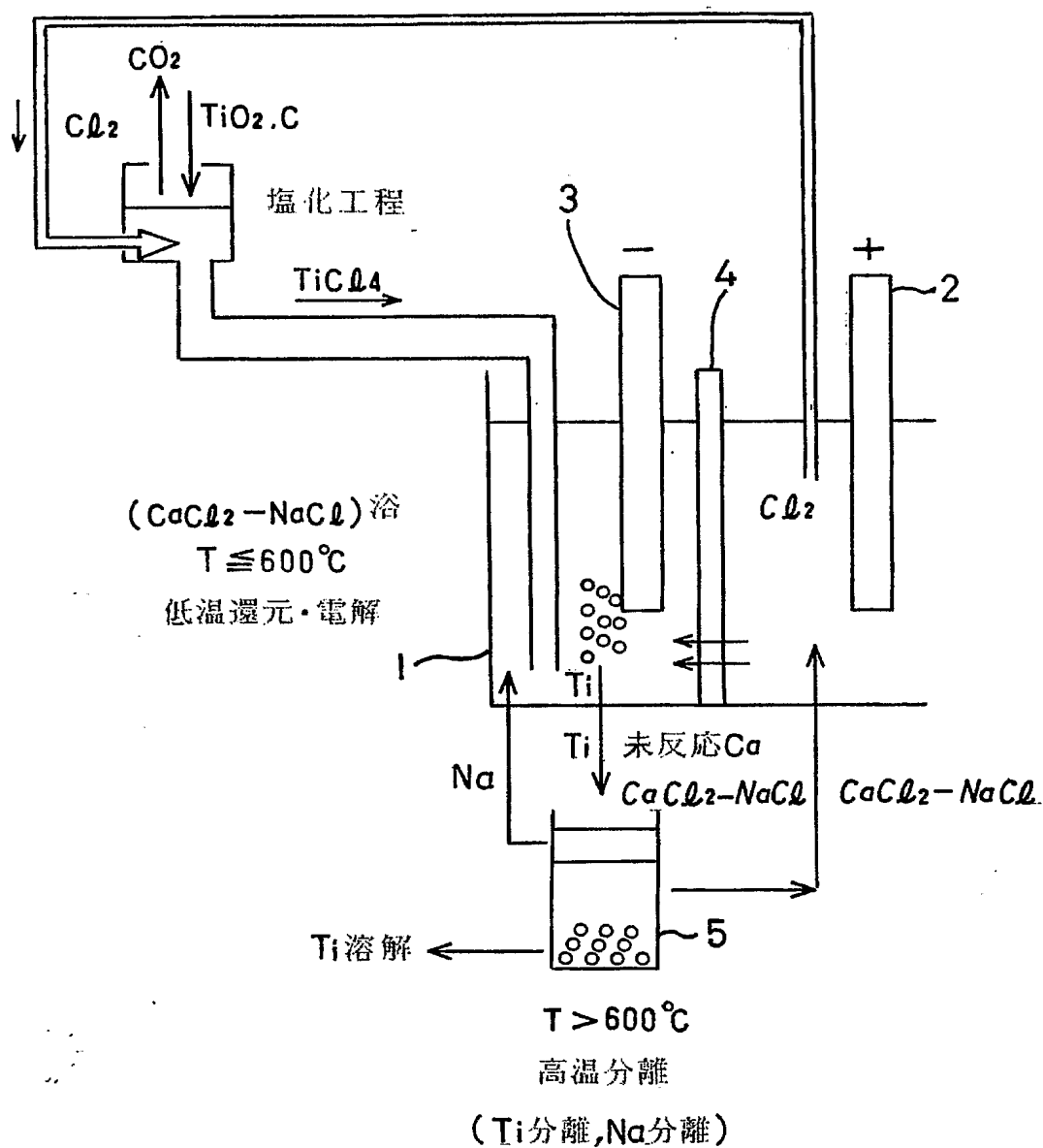
- 
- 3 陰極
  - 4 隔膜
  - 5 分離槽

【書類名】 図面  
【図 1】

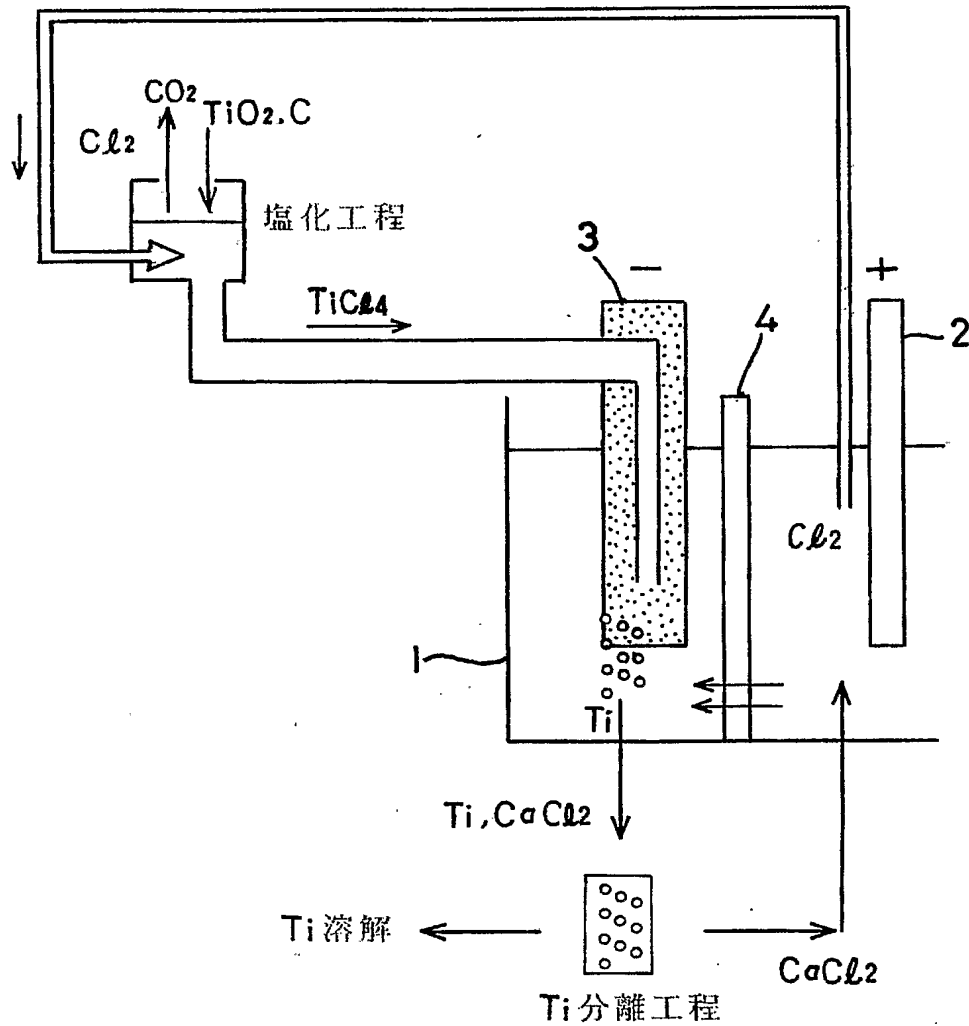




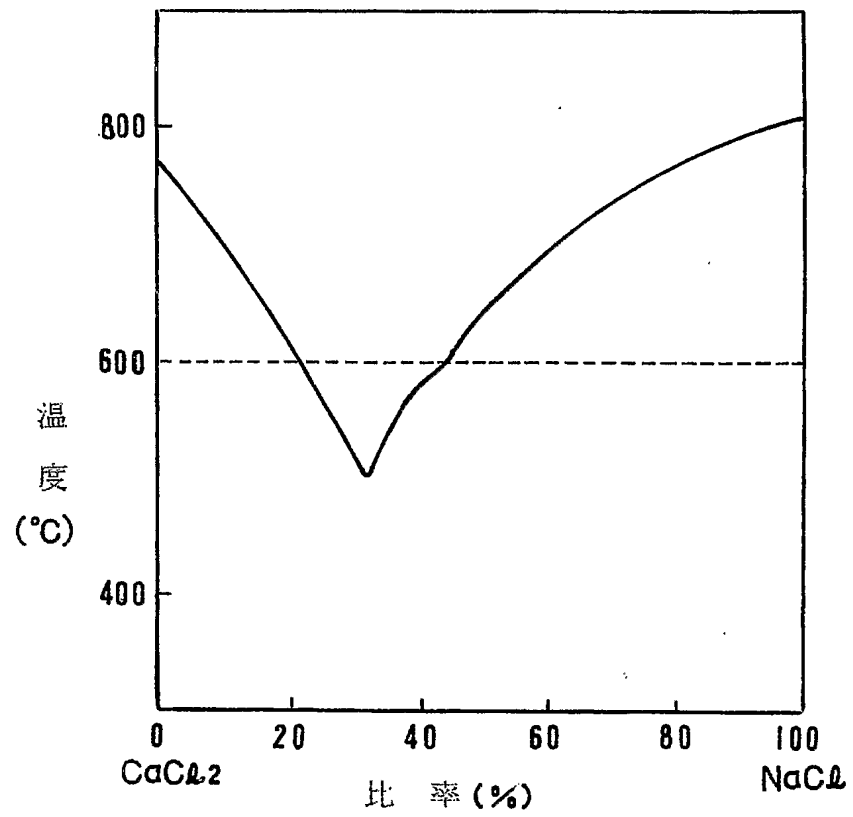
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】  $TiCl_4$  を  $Mg$  により還元するクロール法より、高能率に金属  $Ti$  を製造する。

【解決手段】  $CaCl_2$  を含みかつ  $Ca$  が溶解した熔融塩を反応槽 1 内に保持する。反応槽 1 内の熔融塩を、陽極 2 及び陰極 3 により電気分解する。反応槽 1 内を熔融塩の流通が可能な隔膜 4 により陽極側と陰極側とに仕切る。反応槽 1 内の陰極側の熔融塩中に、 $Ti$  原料である  $TiCl_4$  のガスを供給する。反応槽 1 内の陰極側の熔融塩中で、 $TiCl_4$  が熔融塩中の溶解  $Ca$  により広い領域で還元され、粒子状の金属  $Ti$  が効率的に生成される。生成した  $Ti$  粒は、凝集せずに沈降して陰極側の槽底部に堆積し、槽底部の熔融塩と共に逐次槽外へ排出される。 $Ti$  生成によって消費された  $Ca$  が、電気分解によって陰極 3 の表面近傍に生成される  $Ca$  により逐次補われる。反応槽 1 の外で  $Ti$  粒と熔融塩を分離し、 $Ti$  粒から分離された熔融塩を反応槽 1 内の陽極側へ戻す。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 4 8 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 7 0 6 4 9 4 4 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 月 1 8 日
[変更理由]	名称変更
住 所	兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
氏 名	住友チタニウム株式会社